

С.А. ЩЕРБИНА, асп., НТУ «ХП»

ОСОБЛИВОСТІ РАДІАЦІЙНОГО МОДИФІКУВАННЯ
ФТОРВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

Виконано аналіз можливостей радіаційного модифікування полімерів. Показано, що доза опромінення для отримання процесу зшивки фторвмісних полімерів повинна визначатися для кожного матеріалу окремо.

Ключові слова: радіаційне модифікування, фторвмісні полімери, технічна доза опромінення.

Вступ.

Проводи та кабелі з радіаційно-зшитою полімерною ізоляцією виробляються промисловістю багатьох країн та застосовуються в системах зв'язку, військовій, авіаційній та космічній техніці, електронному та комп'ютерному обладнанні, автомобільних електричних схемах, ядерних установках, тощо [1].

Так, зокрема, розвиток авіаційної промисловості неможливий без застосування авіаційних проводів та кабелів, електрична ізоляція яких повинна мати високі діелектричні властивості, бути стійкою до дії радіації, низької температури, пожежобезпечною. В більшій мірі таким вимогам відповідає ізоляція на основі політетрафторетилену (ПТФЕ). Перш за все, завдяки високим діелектричним властивостям, унікальним фізико-хімічним характеристикам, термічній стійкості. Зі всіх відомих полімерів ПТФЕ (фторопласт-4) має найбільше значення кисневого індексу КІ) - 96. Для порівняння: КІ поліетилену дорівнює 16 – 18, для полівінілхлориду – 32 – 36. Але основний недолік ПТФЕ – низька радіаційна стійкість. Гранична доза опромінення при експлуатації становить 10 кГр, що на 2 – 3 порядки нижче типових значень для других полімерів [2-3]. Тому радіаційно не модифікований політетрафторетилен практично не застосовується сам по собі в якості електричної ізоляції кабелів та проводів авіаційної, космічної техніки та атомної промисловості. У вигляді стрічок шляхом обмотки цей матеріал накладається на жилу, зверху – поліамідні стрічки. Поліамідна ізоляція має високу радіоактивну стійкість. Але цей матеріал дуже дорогий. Тому більш доцільнішим технічним засобом є підвищення радіаційної стійкості політетрафторетилену та матеріалів на його основі. Це дозволить застосовувати такі матеріали в якості електричної ізоляції, яка накладається традиційними методами екструзії на відміну від фторопласта -4.

© С.А.Щербіна, 2013

Ціллю статті є аналіз особливостей радіаційного модифікування фторвмісної полімерної ізоляції кабелів.

Радіаційне модифікування полімерів.

Радіаційне модифікування полімерних матеріалів – це цілеспрямована якісна зміна електричних, механічних, теплових та інших властивостей в результаті опромінювання [1, 4 - 5].

Радіаційне модифікування полімерів має свої переваги та недоліки.

До переваг слід віднести: універсальність, тобто можливість модифікування широкого спектру полімерів різної хімічної структури; чистота продукту та екологічна чистота процесу, тобто «безреагентні технології» – немає необхідності використовувати ініціатори, прискорювачі зшивки; твердофазні технології при звичайній температурі, що виключає застосування розчинників та високі температури.

Недоліки: висока вартість обладнання (часткове рішення – нові економічні та компактні прискорювачі); вимоги до кваліфікації персоналу (можливі ризики); обмеження по масі (товщині) матеріалу, який радіаційно модифікується (нові прискорювачі високих енергій частково вирішують це обмеження, рис.1[6]).

Найбільше розповсюдження в радіаційних технологіях отримали електронні прискорювачі. Електронні пучки та пучки гальмового γ - випромінювання, які отримують на електронних прискорювачах, широко застосовуються для радіаційного модифікування матеріалів, радіаційної полімеризації, в радіаційно-фізичних технологіях.

Радіаційна технологія підрозділяється на радіаційно-фізичну, радіаційно-хімічну.

Сучасне радіаційно-хімічне модифікування полімерів розвивається, головним чином, в наступних напрямках:

1.Об'ємне модифікування, яке, в свою чергу, направлено на радіаційну зшивку макромолекул або на радіаційну деструкцію макромолекул (Таблиця 1).

2. Поверхневе модифікування: окиснення та прищеплювальна полімеризація.

3. Модифікація сумішей полімерів та композитів (міжфазне зшивання).

Радіаційне зшивання макромолекул призводить до підвищення міцності, термостійкості, формостабільності, електричних характеристик, зниження розчинності. Типові дози опромінювання становлять від 20 до 250 кГр.

Структурні наслідки радіаційно-хімічних процесів наведено на рис.2: зшивка (поперекова (а) та кінцева (б), деструкція (в).



Рис.1 Прискорювач ЕЛВ – 8

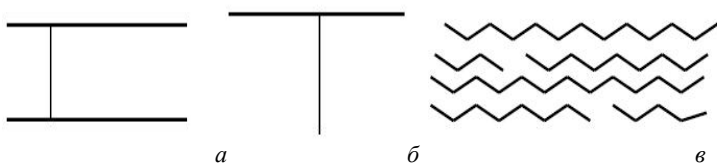


Рис.2 Схематичне зображення процесів зшивки (а, б) та деструкції (в)

Радіаційна деструкція макромолекул призводить до зниження міцності, зростанню розчинності, що забезпечує вторинну переробку полімерних матеріалів. Умовна оцінка радіаційної чутливості полімерів наведена в таблиці 2: Список дано в порядку зниження чутливості до радіації, тобто зростання стійкості зверху вниз [7].

Найбільш часто іонізуюче випромінювання застосовується для модифікації полімерів, оскільки внаслідок високої молекулярної маси полімеру навіть невеликі дози можуть визвати суттєву зміну властивостей. Найбільш важливим в практичному відношенні радіолітичним перетворенням в полімерах є зшивка. Зшивка використовується в різноманітних промислових процесах, насамперед, для модифікування

поліолефінової (поліетиленової та полівілхлоридної) ізоляції кабелів та проводів, термоусаджувальних трубок та плівок.

Таблиця 1 – Здатність полімерів до зшивання або деструкції при опроміненні в вакуумі

Переважаю спостерігається процес зшивки	Переважаю спостерігається процес деструкції	Рівнозначні процеси зшивки - деструкції
Полібутадиєн	Поліізобутилен	Поліпропилен
Сополімери бутадиєна	Політетрафторетилен (фторопласт)	
Полісілоксани	Поліметилметакрилат (органічне скло)	
Поліакрилова кислота	Целюлоза	
Полістирол	Полівініловий спирт	
Поліакрилати	Полікарбонат	
Поліаміди	Поліетилентерефталат (лавсан)	
Полівінілхлорид		

Таблиця 2 – Радіаційна чутливість полімерів

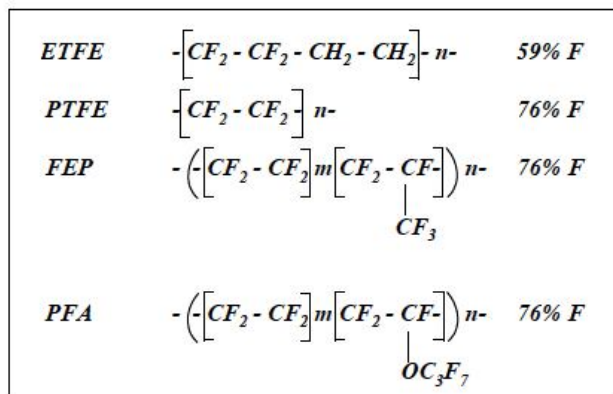
Чутливі до радіації	Стійки
Поліізобутилен	Поліаміди
Політетрафторетилен	Поліетилакрилат
Поліметилметакрилат	Поліетилентерефталат
Поліпропилен	Полістирол
Целюлоза	
Поліетилен	
Полівінілхлорид	
Полікарбонат	

Радіаційна зшивка призводить до підвищення механічної міцності, термостійкості, покращенню електроізоляційних властивостей. Джерелами іонізуючого випромінювання для опромінення кабелів та проводів є електронні прискорювачі з енергіями 0,3 – 5 Мев та потужністю до сотні кВт. Необхідна доза для зшивання поліетилену становить 200 – 400 кГр і може бути значно знижена шляхом введення в поліетилен сенсibilізаторів – речовин, які запобігають підвищенню чутливості поліетилену до дії іонізуючого опромінювання. Застосування

сенсibilізаторів призводить до зниження дози випромінювання до 50 – 150 кГр.

Вплив дози опромінення на властивості фторвмісних полімерів.

Фторвмісні полімери піддаються структуруванню (зшиванню) шляхом радіаційного модифікування. Нижче наведено фторвмісні матеріали із зазначенням вмісту фтору, а в таблиці 3 – власне властивості таких не модифікованих матеріалів.



Таблиця 3 – Властивості фторвмісних полімерів

Властивість	PTFE (ПТФЕ)	FEP	ETFE	PFA
Щільність, г/см ³	2,15	2,15	1,70	2,15
Точка розплаву (друга), °C	327	260	270	310
Розтягуюче зусилля, МПа	20	20	40	28
Відносне подовження, %	300	300	300	300
Модуль згину, МПа	560	650	1,100	650
Допустима температура, °C	260	200	150	260
Діелектрична проникність	2,1	2,1	2,6	2,1
Коефіцієнт тертя	0,1	0,2	0,4	0,2

Фторполімери по-різному реагують на дію іонізуючих випромінювань: у перфторированих полімерів (PFA) переважають процеси

деструкції; водомістких - зшивання з утворюванням просторової сітки і виділенням значної кількості летючих продуктів. Однак важливим фактором даного опромінення є потужність дози установок. Низька потужність дози призводить до збільшення тривалості процесу опромінення і необхідності вживання заходів щодо запобігання окислення полімеру при опроміненні (необхідність застосовувати вакуум або інертну середу). При перевищенні необхідної дози можливі "переопромінення" ізоляції та втрата нею необхідних корисних властивостей, в першу чергу еластичності.

Основним технологічним параметром, що визначає ступінь радіаційного модифікування, є доза опромінення, поглинена ізоляційним матеріалом. Для фторполімерів необхідна технологічна доза становить від 0,02-0,005 до 0,2-0,3 МГр (МДж/кг). Значення дози залежить як від властивостей матеріалу, так і від вимог, що пред'являються до даного матеріалу. Полімери навіть з однаковою хімічною формулою зшиваються по-різному. Це означає: оптимальна технологічна доза вибирається в кожному конкретному випадку з урахуванням особливостей матеріалу, що модифікується. Введення сенсibilізаторів може істотно знизити технологічну дозу опромінення. При виборі оптимальної технологічної дози в основному виходять із ступеня поліпшення властивостей ізоляції.

На рис.3 – 5 наведено результати впливу дози опромінення (в МДж/кг) на усадку (рис.3) для фторопласту 2М, вискоеластичне відновлення (рис.4) для фторопласту 2М (крива 1) та 40Ш (крива 2), деформацію при продавленні (рис.5) для фторопласту 2М (крива 1) та 40Ш (крива 2).

Обробка експериментальних значень показників [1] виконана з використанням апроксимуючих сплайнів 2 – 4-го порядків.

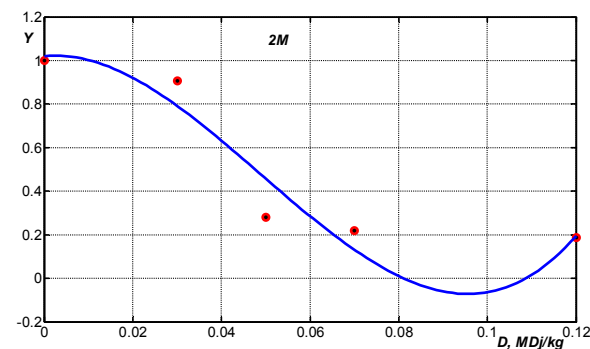


Рис.3 – Вплив дози опромінення на усадку фторвмісних матеріалів

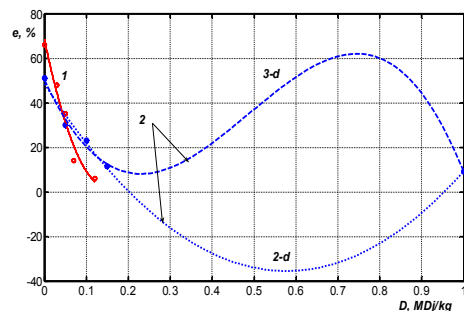


Рис.4 – Вплив дози опромінення на високо еластичне відновлення фторвмісних полімерів

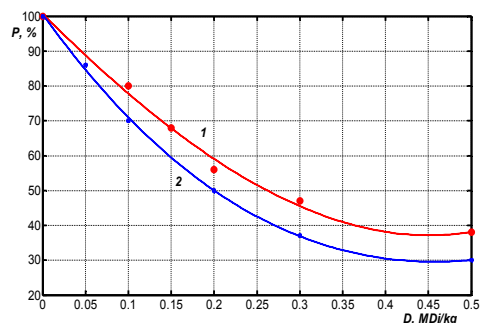


Рис.5 – Вплив дози опромінення на деформацію при продавленні фторвмісних полімерів

Так, для фторопласту 40Ш апроксимація сплайнами другого (2-d) та третього (3-d) порядків (рис.4) показує, що в діапазоні відсутності даних хід залежностей може бути різний. Фізично це може бути обумовлено процесами деструкції (верхня крива) або зшивки (нижня крива) [8 - 9].

Висновки.

Таким чином, при застосуванні фторвмісних полімерів цілком доцільно технічно визначити значення оптимальної дози опромінення для кожного матеріалу окремо.

При перевищенні необхідної дози можливі "переопромінення" ізоляції та втрата нею необхідних властивостей. Обґрунтування технічної дози опромінення повинно вестись в достатньо широкому діапазоні з дискретним кроком, який становить 0, 1 0, 2 Мдж/кг (10 20 кРад).

За деформацією при продавленні важко визначити критичну дозу, при якій процеси деструкції починають домінувати над процесами зшивки (див. рис.5).

Більш інформативними показниками для визначення технологічної дози опромінення є усадка та високо еластичне відновлення.

Список літератури: 1. Фінкель Э.Э. Кабели и провода для энергетических установок/ Э.Э. Фінкель. М.: Энергоатомиздат, 1983. 136с. 2. Беспрованних А.В. Влияние ионизирующего излучения на емкость и тангенс угла диэлектрических потерь сетевых кабелей / А.В. Беспрованних, Е.В. Морозова, А.Н.Соколенко // Вестник НТУ «ХПИ». Электроэнергетика и преобразовательная техника. – Харьков: НТУ «ХПИ». –2003. – Вып.9, т.4. – С. 3 – 8. 3. Беспрованних А.В. Радиационная стойкость кабелей общепромышленного назначения / А.В.Беспрованних, Б.Г. Набока, Е.В. Морозова // Электротехника и электромеханика. – Харьков. – 2006. – № 3. – С. 82 – 86. 4. Пешков И.Б.Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / И.Б.Пешков. М.: Машиностроение, 2011. 367с. 5. Дикерман Д.Н. Провода и кабели с фторопластовой изоляцией / Д.Н.Дикерман, В.С.Кунегин. М.: Энергоиздат, 1982. 145 с. 6. Забаев В.Н. Применение ускорителей в науке и промышленности / В.Н.Забаев. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 7. . M.R Cleland. High Power Electron Accelerators for Industrial Radiation Processing. Radiation Processing of Polymers, Hanser Publishers, Munich, and Oxford University Press, New York (1992) p. 23. 8. Беспрованних А.В. Потеря массы сетевого кабеля при радиационно-тепловом старении / А.В.Беспрованних, Б.Г.Набока, В.Я.Гладченко [и др.] // Пожарная безопасность кабельно-проводниковой продукции: научно-практичная конференция, 26 листопада 2003р.: матеріали конференції. – Харків, 2003. – с.10 – 13. 9. Беспрованних А.В. Изменение механических свойств материалов конструктивных элементов оптических кабелей под действием радиации /А.В.Беспрованних, Б.Г.Набока, Е.В.Морозова// Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. –№7.

Надійшла до редколегії 17.12.2012

УДК 621.315

Особенности радиационного модифицирования фторвмісних полімерів / Щербина С.А.

// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетика: надійність та енергоефективність. – Харків: НТУ «ХПІ». – №.17 (990). – С.170-177. Бібліогр.: 9 назв. Табл.:3. Іл.:5.

Выполнен анализ возможностей модифицирования полимеров. Показано, что доза облучения фторсодержащих полимеров для получения процесса сшивки должна определяться для каждого материала отдельно.

Ключевые слова: радиационное модифицирование, фторсодержащие полимеры, техническая доза облучения.

The analysis of possibilities of modifying of polymers is made. It is shown, that the dose of an irradiation of polymers with the maintenance of fluorine for process vulcanization should be defined for each material separately.

Keywords: radiating modifying, polymers with the maintenance of fluorine, a technical dose of an irradiation.